

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-193119

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

B22F 9/24  
B82B 3/00

(21)Application number : 2001-388572

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.2001

(72)Inventor : HIRAI HIROYUKI

**(54) METHOD OF PRODUCING NANOPARTICLE AND METHOD OF PREPARING NANOPARTICLE-CONTAINING DISPERSION SOLUTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of continuously forming monodispersive metallic nanoparticles, to provide a method of growing crystals by using the nanoparticles as nuclei, and to provide a method of continuously performing the desalting of a nanoparticle colloid dispersion solution and the removal of decomposed matters.

**SOLUTION:** In a region provided with a first flow passage for passing a metallic salt solution (fluid 1), and a second flow passage for passing a reducing agent solution (fluid 2), and in which each fluid flows so as to form a substantially thin layer, in at least one place, the contact boundary of both fluids is formed, and the thickness of the two thin flows having the contact boundary is respectively 1 to 500  $\mu\text{m}$  in the normal direction of the contact boundary, and, in the contact boundary of the above two thin layers, metallic ions and a reducing agent are diffused and moved, and are reacted, so that metallic nanoparticles are continuously formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-193119

(P2003-193119A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 2 2 F 9/24		B 2 2 F 9/24	E 4 K 0 1 7
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-388572 (P2001-388572)

(22) 出願日 平成13年12月20日 (2001. 12. 20)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 平井 博幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム (参考) 4K017 AA02 AA08 BA01 BA02 BA03

BA04 BA05 BA06 BA07 DA01

DA03 EJ01 EJ02 FB07

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子の製造方法および該ナノ粒子含有分散液の調製方法

(57) 【要約】

【課題】 単分散な金属ナノ粒子を連続的に形成する方法、およびこれを核として結晶成長させる方法を提供する。さらにナノ粒子コロイド分散液の脱塩、分解物除去を連続的に行う方法を提供する。

【解決手段】 金属塩溶液 (流体1) を通す第一の流路と、還元剤溶液 (流体2) を通す第二の流路を具備し、前記二つの流体が各々実質的に薄い層をなして流れる領域の、少なくとも1箇所において、両流体の接触界面が形成され、その接触の界面を有する部分の該二つの薄い流れの厚さが、それぞれ、その接触界面の法線方向で1~500  $\mu$ mであって、該二つの薄い層の接触界面において金属イオンと還元剤が拡散、移動して、金属イオンと還元剤が反応することによって、金属ナノ粒子を連続的に生成させるナノ粒子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属塩溶液（流体1）を通す第一の流路と、還元剤溶液（流体2）を通す第二の流路を具備し、前記二つの流体が各々実質的に薄い層をなして流れる領域の、少なくとも1箇所において、両流体の接触界面が形成され、その接触の界面を有する部分の該二つの薄い流れの厚さが、それぞれ、その接触界面の法線方向で1～500 $\mu$ mであって、該二つの薄い層の接触界面において金属イオンと還元剤が拡散、移動して、金属イオンと還元剤が反応することによって、金属ナノ粒子を連続的に生成させることを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法を実施するに当り混合器および／または反応容器の外に、多段の限外ろ過装置を設置し、該混合器および／または反応容器中のナノ粒子分散液中に溶解している塩を連続的に除去することを特徴とする該ナノ粒子含有分散液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、導電材料や記録材料などとして有用なナノ粒子、特に金属ナノ粒子の製造方法および該ナノ粒子含有分散液の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 金属ナノ粒子は、例えば、気相中に高温で蒸発させた金属の蒸気を供給し、ガス分子との衝突により急冷させて微粒子を形成する気相法、金属イオンを溶解した溶液に還元剤を添加して金属イオンの還元を行う溶液法（液相法）などにより合成できる。

【0003】 これらの方法の中で、液相法は比較的安価に大量に合成できる長所を有する。しかし、液相法は通常の場合、攪拌機を備えた反応容器内に金属カチオン溶液と還元剤溶液を添加して行われ、初期の添加によって核形成が起こり、その後の添加によって結晶成長が起こるので、いずれの攪拌方法を用いても、反応容器内を液が循環するために核形成と核成長が並行して起こり、ナノサイズの単分散粒子を得るのが困難である。

【0004】 特開平4-139440号や特表平6-507255号では、機械的攪拌を伴わずに混合を行うため、添加液の循環は存在しない。しかし、これらの方法では攪拌が存在しないために混合力が不十分である。機械的攪拌によらずに十分な混合力を保つために、添加液を噴流としてその運動エネルギーによって混合を行う方法が、特開平8-334848号や特開2000-338620号に開示されている。この方法では高い運動エネルギーが混合に反映され、かつ添加液の循環をなくすることができるが、噴流の実現に高圧が必要となり、その流量の安定性を欠く欠点をもっている。

【0005】 また、得られた金属ナノ粒子とともに副生成物である塩や分解生成物などが分散液中に溶解しており、通常それらを除去することが必要である。塩や分解

生成物を除去するには、通常、限外ろ過法、電気透析法、遠心分離法などが用いられる。しかし、ナノ粒子を含有する分散液を処理する場合、前二つの方法ではろ過膜や透析膜が目詰まりしやすく実用的ではないし、後者の方法ではバッチ処理にならざるを得ず、非効率である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ナノサイズでかつサイズのそろった（単分散な）金属ナノ粒子を連続的に合成する方法を提供する。また、このナノ粒子を結晶成長させることにより、より大サイズの単分散粒子を形成する方法やコア-シェル型のナノ粒子を形成する方法を提供する。さらに本発明は、金属ナノ粒子とともに生成する塩や分解生成物などの溶解物を連続的に除去する方法を提供する。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は以下の方法によって達成される。

（1）金属塩溶液（流体1）を通す第一の流路と、還元剤溶液（流体2）を通す第二の流路を具備し、前記二つの流体が各々実質的に薄い層をなして流れる領域の、少なくとも1箇所において、両流体の接触界面が形成され、その接触の界面を有する部分の該二つの薄い流れの厚さが、それぞれ、その接触界面の法線方向で1～500 $\mu$ mであって、該二つの薄い層の接触界面において金属イオンと還元剤が拡散、移動して、金属イオンと還元剤が反応することによって、金属ナノ粒子を連続的に生成させることを特徴とするナノ粒子の製造方法。

（2）第一の流路と第二の流路が、前記のように互いに並行交互に配置され、該流路が合計で3本以上設置されたことを特徴とする（1）項に記載のナノ粒子の製造方法。

（3）反応容器に、（1）または（2）項に記載された方法によって合成した金属ナノ粒子を供給して、反応容器において粒子成長を起こさせ、より大サイズの金属ナノ粒子を形成させることを特徴とするナノ粒子の製造方法。

（4）（1）または（2）項に記載された方法によって合成した金属ナノ粒子をコア（核）として、その上に金属および／または金属化合物をシェル（殻）形成させることによって、コア/シェル型ナノ粒子を形成することを特徴とするナノ粒子の製造方法。

（5）（1）～（4）項のいずれかに記載の方法を実施するに当り混合器および／または反応容器の外に、多段の限外ろ過装置を設置し、該混合器および／または反応容器中のナノ粒子分散液中に溶解している塩を連続的に除去することを特徴とする該ナノ粒子含有分散液の製造方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の金属ナノ粒子を形成する

金属としては、Ib族(Cu、Ag、Au)、IIa族(Mg、Ca、Srなど)、IIb族(Zn、Cd、Hg)、IIIa族(Sc、Y、Euなど)、ホウ素を除くIIIb族(Al、Ga、In、Tl)、IVa族(Ti、Zrなど)、炭素とケイ素を除くIVb族(Ge、Sn、Pb)、Va族(V、Nb、Taなど)、窒素とリンを除くVb族(As、Sb、Bi)、VIa族(Cr、Mo、Wなど)、VIIa族(Mn、Tc、Reなど)、VIII族(Fe、Ru、Co、Ni、Pdなど)の各元素が挙げられる。また、本発明に用いられる還元剤としては、特に制限するものではないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化還元電位がより卑な金属塩、 $\text{NaBH}_4$ 、ヒドラジン塩、水素ガス等の無機還元剤またはアミン系やジオール系化合物等の有機還元剤が挙げられる。本発明では、上記金属の塩および上記還元剤をそれぞれ水またはアルコールなどの適当な有機溶媒に溶解し金属塩溶液および還元剤溶液として用いられる。これら金属塩溶液と還元剤溶液は、それぞれ単独の金属塩または還元剤を含む溶液であっても、複数の混合物を含む溶液であってもよい。

【0009】本発明に用いられる金属塩溶液および還元剤溶液の濃度は、任意に設定できるがサイズ制御および生産性の観点から0.05モル/リットル以上5モル/リットル以下が好ましく、0.1モル/リットル以上1モル/リットル以下がさらに好ましい。また溶液の温度は5℃以上75℃以下が好ましい。本発明において接触界面における流体1と流体2との流速は好ましくは0.05~1000ml/分、より好ましくは0.1~100ml/分とする。また流体1と流体2の流速は等しくても異なってもよい。

【0010】本発明に用いられる金属塩溶液および還元剤溶液の少なくとも一方に、金属ナノ粒子表面に吸着する、吸着性化合物(分散剤)を含有させることが望ましい。吸着性化合物により粒子表面を表面修飾した状態で溶媒中に分散することができ、安定なナノ粒子含有分散液(コロイド分散液)が得られる。この場合の吸着性化合物の使用量は分散性を十分に高める程度であればよく特に制限はない。吸着性化合物としては、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SOOH}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{COOH}$ 含有化合物などが有効であり、これらのうち $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ または $-\text{COOH}$ 含有化合物が好ましい。親水性コロイドの場合には、親水性基(例えば、 $-\text{SO}_3\text{M}$ や $-\text{COOM}$ (Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム分子等を表わす))を有する吸着性化合物を使用するのが好ましい。また、アニオン性界面活性剤(例えば、エアロゾルOTやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)や親水性高分子(例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチン等)も使用することができる。なお、ナノ粒子の表面が吸着性化合物や親水性高分子などで表面修飾されていることは、電界放射型透過電子顕微鏡(FE-TEM)などの高

分解能の透過型電子顕微鏡(TEM)で粒子間に一定の間隔があること、および化学分析により確認できる。

【0011】本発明において、ナノ粒子含有分散液の分散溶媒としては、水、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2,2,3,3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の分散性を考慮して単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。コロイド分散溶媒は、前記金属塩溶液または還元剤溶液の溶媒と同じであっても異なってもよい。異なる場合は脱塩処理時に溶媒置換することにより実施できる。

【0012】本発明における金属ナノ粒子形成の為の混合は、上記の従来行われてきた乱流による混合ではなく、層流(laminar flow)を利用した混合である。本発明における混合では、金属塩溶液及び還元剤溶液を薄い層(lamella)に細分化させ、お互いを広い面積で接触させる事によって、均一に短時間のうちにイオンの拡散をおこさせる事により、より速く且つより均一な混合を実現するものである。拡散によるイオンの移動は濃度の時間的変化で関係づけられるFickの法則に従い、拡散係数と濃度勾配の積として次式で与えられる。

$$t \sim dl^2/D$$

ここで、Dは拡散定数、dlは薄層の厚さ、tは混合時間を表わす。上記式から、混合時間tは薄層の厚さdlの二乗に比例する為、この層を薄くする事によって非常に効果的に混合時間を短くする事ができる。以上の関係から必要な接触界面の長さは、薄い層流の厚み、流体の流速、流体中の反応成分の濃度、目的のナノ粒子分散液の濃度などによって決まるが、上述した各条件の範囲で好ましくは $10^{-3}$  mm~ $10^3$  mm、より好ましくは $10^{-2}$  mm~ $10^2$  mmの範囲である。また、両流体の接触界面は両流体界間で少なくとも1箇所あればよいが、2箇所以上設けてもよい。

【0013】本発明の製造方法は、層流間で拡散混合させるため、混合器または反応容器としては、例えば、IMM(Institute für Mikrotechnik Mianz)製のマイクロリアクター(Microreactor)を用いる事により、実施することができる。マイクロリアクターの詳細については、“Microreactor”(W.Ehrfeld, V.Hessel, H.Loewe, IE

d. (2000) WILEY-VCH) の第3章にその詳細が記載されている。特に制限するものではないが、例えば上記 "Microreactor" 64~65頁の図3-17、3-18に記載のマイクロリアクターを本発明に使用することができる。本発明は、流体の多層薄膜化 (multilamination) とそれに続く拡散混合の原理を利用する。金属塩溶液及び還元剤溶液の流体は、厚みが数十ミクロンオーダーの互いに入り込んだスリットを通過する事によって、多数の薄膜流体に分けられ、スリットの出口でそれらはその進行方向の法線方向で広い面積で接触し、ただちに金属イオン及び還元剤の拡散がはじまり、短時間のうちに拡散による混合が終了し、同時に起こったイオン反応によって金属ナノ粒子が形成される。

【0014】本発明における薄層の厚さは、その接触界面の法線方向で  $1\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$  であり、好ましくは  $1\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $1\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  以下である。層流を利用した本発明における混合時間は、特に制限するものではないが、好ましくは0.5秒未満であり、より好ましくは100ミリ秒未満であり、特に好ましくは50ミリ秒未満である。ここで、混合時間とは2つの層流の接触時間をいう。

【0015】本発明に用いられるマイクロリアクターは、等価直径1mm以下の流路 (チャンネル) を有する装置である。本発明でいう等価直径 (equivalent diameter) は、相当 (直) 径とも呼ばれ、機械工学の分野で用いられる用語である。任意断面形状の配管 (本発明では流路) に対し等価円管を想定するとき、その等価円管の直径を等価直径といい、 $A$ : 配管の断面積、 $p$ : 配管のぬれぶち長さ (周長) を用いて、 $d_{eq} = 4A/p$  と定義される。円管に適用した場合、この等価直径は円管直径に一致する。等価直径は等価円管のデータを基に、その配管の流動あるいは熱伝達特性を推定するのに用いられ、現象の空間的スケール (代表的長さ) を表す。等価直径は、一辺  $a$  の正四角形管では  $d_{eq} = 4a^2/4a = a$ 、一辺  $a$  の正三角形管では  $d_{eq} = a/3^{1/2}$ 、路高さ  $h$  の平行平板間の流れでは  $d_{eq} = 2h$  となる (参照: (社) 日本機械学会編「機械工学事典」1997年、丸善 (株))。

【0016】本発明の流路は、固体基板上に微細加工技術により作成される。使用される材料の例をあげれば金属、シリコン、テフロン (登録商標)、ガラス、セラミックスまたはプラスチックなどである。耐熱、耐圧および耐溶剤性が必要な場合、好ましい材料は金属、シリコン、テフロン、ガラスまたはセラミックスであるが、特に好ましくは金属である。金属の例を挙げれば、ニッケル、アルミ、銀、金、白金、タンタル、ステンレス、ハステロイ (Ni-Fe系合金) またはチタンであるが、好ましくは耐腐食性の高いステンレス、ハステロイもしくはチタンである。従来のバッチ式反応装置では酸性物質などを扱う時に金属 (ステンレス等) 表面にガラスラ

イニングした装置が用いられるが、本発明に用いられるマイクロリアクターでも金属表面にガラスコーティングしてもよい。また、ガラスに限らず目的に応じて、金属の上に別の金属もしくは他の材料をコーティングしても良いし、金属以外の材料 (例えばセラミック) に金属もしくはガラスなどをコーティングしても良い。

【0017】流路を作成するための微細加工技術として代表的なものを挙げれば、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8 (商品名、Shell Chemical社製) を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法 ( $\mu$ -EDM)、ディープリー (Deep RIE) によるシリコンの高アスペクト比加工法、ホット・エンボス加工法、光造形法、レーザー加工法、イオンビーム加工法、およびダイヤモンドのような硬い材料で作られたマイクロ工具を用いる機械的マイクロ切削加工法などがある。これらの技術を単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。好ましい微細加工技術は、X線リソグラフィを用いるLIGA技術、EPON SU-8を用いた高アスペクト比フォトリソグラフィ法、マイクロ放電加工法 ( $\mu$ -EDM)、および機械的マイクロ切削加工法である。

【0018】本発明に用いられるマイクロリアクターを組み立てる際、よく接合技術が用いられる。通常の接合技術は大きく固相接合と液相接合に分けられ、一般的に用いられている接合方法は、固相接合として圧接や拡散接合、液相接合として溶接、共晶接合、はんだ付け、接着等が代表的な接合方法である。更に、組立に際しては高温加熱による材料の変質や大変形による流路等の微小構造体の破壊を伴わない寸法精度を保った高度に精密な接合方法が望ましいが、その技術としてはシリコン直接接合、陽極接合、表面活性化接合、水素結合を用いた直接接合、HF水溶液を用いた接合、Au-Si共晶接合、ボイドフリー接着などがある。

【0019】本発明に用いられる流路の等価直径は1mm以下であるが、好ましくは  $10\sim 500\mu\text{m}$  であり、特に好ましくは  $20\sim 300\mu\text{m}$  である。また流路の長さには特に制限はないが、好ましくは1mm~1000mmであり、特に好ましくは10mm~500mmである。

【0020】本発明において用いられる流路は2本のみである必要はなく、必要に応じて流路を何本も並列化し (Numbering-up)、その処理量を増大させることができる。例えば、流体1と流体2のそれぞれの流路に対し、さらに流体2の流路 (第三の流路) を流体1の流路の外側にさらに設け、第一の流路と第三の流路間の所定部位に上記で規定される接触界面を設けることができる。このように反応を流路中の複数個所で行うように交互に流路を設けてもよい。本発明において、金属塩溶液中の金属イオンと還元剤溶液中の還元剤との反応は、流路の中を流れながら、すなわちフローで行われ、金属ナノ粒子

が連続的に生成される。本発明における接触する流体の流れは並流でも向流でもよい。

【0021】本発明に用いられるマイクロリアクターの流路は目的に応じて表面処理しても良い。特に水溶液を操作する場合、ガラスやシリコンへの試料の吸着が問題になることがあるので表面処理は重要である。マイクロサイズの流路内における流体制御では、複雑な製作プロセスを要する可動部品を組み込むことなくこれを実現することが望ましい。例えば、流路内に表面処理により親水性と疎水性の領域を作成し、その境界に働く表面張力差を利用して流体を操作することが可能になる。

【0022】マイクロリアクターのマイクロサイズの流路中へ試薬やサンプルなどを導入して混合するために、流体制御機能が必要である。特に、微小領域における流体の挙動は、マクロスケールとは異なる性質を持つため、マイクロスケールに適した制御方式を考えなければならない。流体制御方式は形態分類すると連続流動方式と液滴（液体プラグ）方式があり、駆動力分類すると電気的駆動方式と圧力駆動方式がある。これらの方式を以下に詳しく説明する。流体を扱う形態として、最も広く用いられるのが連続流動方式である。連続流動式の流体制御では、マイクロリアクターの流路内は全て流体で満たされ、外部に用意したシリジポンプなどの圧力源によって、流体全体を駆動するのが一般的である。この場合、比較的簡単なセットアップで制御システムを実現できることが一つの利点であるが、複数ステップの反応やサンプルの交換を伴うような操作は困難で、システム構成の自由度が小さいこと、また駆動媒体が溶液そのものであるため、デッドボリュームが大きいことなどが難点である。連続流動方式とは異なる方式として、液滴（液体プラグ）方式がある。この方式では、リアクター内部やリアクターに至る流路内で、空気で作られた液滴を動かすものであり、個々の液滴は空気圧によって駆動される。その際、液滴と流路壁あるいは液滴同士の間の空気を必要に応じて外部に逃がすようなベント構造、及び分岐した流路内の圧力を他の部分と独立に保つためのバルブ構造などを、リアクターシステム内部に用意する必要がある。また、圧力差を制御して液滴の操作を行うために、外部に圧力源や切り替えバルブからなる圧力制御システムを構築する必要がある。このように液滴方式では、装置構成やリアクターの構造がやや複雑になるが、複数の液滴を個別に操作して、いくつかの反応を順次行うなどの多段階の操作が可能で、システム構成の自由度は大きくなる。

【0023】マイクロリアクターの流体制御を行うための駆動方式として、流路（チャンネル）両端に高電圧をかけて電気浸透流を発生させ、これによって流体移動させる電気的駆動方法と、外部に圧力源を用意して流体に圧力をかけて移動させる圧力駆動方法が一般に広く用いられている。両者の違いは、たとえば流体の挙動とし

て、流路断面内で流速プロファイルが電気的駆動方式の場合にはフラットな分布となるのに対して、圧力駆動方式では双曲線状に、流路中心部が速くて、壁面部が遅い分布となることが知られており、サンプルプラグなどの形状を保ったまま移動させるといった目的には、電気的駆動方式の方が適している。電気的駆動方式を行う場合には、流路内が流体で満たされている必要があるため、連続流動方式の形態をとらざるを得ないが、電気的な制御によって流体の操作を行うことができるため、例えば連続的に2種類の溶液の混合比率を変化させることによって、時間的な濃度勾配をつくるといった比較的複雑な処理も実現されている。圧力駆動方式の場合には、流体の電気的な性質にかかわらず制御可能であること、発熱や電気分解などの副次的な効果を考慮しなくてよいことなどから、基質に対する影響がほとんどなく、その適用範囲は広い。その反面、外部に圧力源を用意しなければならないこと、圧力系のデッドボリュームの大小に応じて、操作の応答特性が変化することなど、複雑な処理を自動化する必要がある。

【0024】流体制御方法として用いられる方法はその目的によって適宜選ばれるが、好ましくは連続流動方式の圧力駆動方式である。

【0025】マイクロリアクターの温度制御は、装置全体を温度制御された容器の中に入れることにより制御しても良いし、金属抵抗線や、ポリシリコンなどのヒーター構造を装置内に作り込み、加熱についてはこれを使用し、冷却については自然冷却でサーマルサイクルを行ってもよい。温度のセンシングは、金属抵抗線ではヒーターと同じ抵抗線をもう一つ作り込んでおき、その抵抗値の変化に基づいて温度検出を行い、ポリシリコンについては熱電対を用いて検出を行うことなどによりできる。また、ペルチェ素子をリアクターに接触させることによって外部から加熱、冷却を行っても良い。どの方法を用いるかは用途やリアクター本体の材料などに合わせて選択される。

【0026】上記マイクロリアクターで合成された金属ナノ粒子を別の反応容器に導入し、結晶成長させることによって、より大きいサイズのナノ粒子を得ることができる。この結晶成長による、より大きなサイズのナノ粒子の製造方法は、特に制限がなく、常法によることができる。この場合の反応容器としては、同様のマイクロリアクターでもよいし、特開平7-219092号、同8-171156号、同4-283741号、特公平8-22739号、米国特許第3,782,954号などに記載されているような攪拌混合による混合器も可能である。この反応容器中にはさらに金属塩溶液および還元剤溶液を添加してもよい。

【0027】また、上記マイクロリアクターで合成された金属ナノ粒子を別の反応容器に導入し、この中に別の金属塩溶液および還元剤溶液を添加して反応させること

10

20

30

40

50



により、該金属ナノ粒子をコア（核）に、別の金属をシェル（殻）とした複合金属ナノ粒子を得ることができる。この場合、コアとなる金属、シェルとなる金属はそれぞれ単独でもよいし、複合金属でもよい。また、該金属ナノ粒子をコア（核）にして、金属化合物（この場合の金属はコアと同じでも異なってもよい）をシェルにしたナノ粒子であってもよい。これらの場合の反応容器も、同様のマイクロリアクターでもよいし、上記のように攪拌混合器でもよい。このコア／シェル型ナノ粒子を製造する方法は、特に制限がなく、常法によることができる。

【0028】本発明方法により製造されるナノ粒子分散液中のナノ粒子の濃度は、特に制限するものではなく、また、得られた液は濃縮常法により濃縮できるが、最初の製造時で濃度は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1～20質量%である。また、ナノ粒子成長処理後は、好ましくは0.1質量%である。また、導電材料や記録材料などの塗布液として用いる場合は、各用途によって異なるが好ましくはナノ粒子0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上である。しかしこれに制限されるものではない。混合器（例えば上記マイクロリアクター）および／または反応容器の外に、多段の限外ろ過装置を設置し、該混合器および／または反応容器中の金属ナノ粒子分散液中に溶解している塩などを連続的に除去することが好ましい。多段の限外ろ過装置とは、例えばザルトリウスAG社製のVivaFlow 50（商品名）のような細いチューブ状の限外ろ過膜を複数直列および／または並列に組合せたものであり、これに分散媒を添加しながら金属ナノ粒子を含有するコロイド分散液を通すことにより効率的に脱塩および濃縮できる。限外ろ過膜を通すコロイド分散液の流速は、コロイド溶液の濃度、分散剤の種類などにより適宜設定できるが、限外ろ過膜1経路当たり、10ml～1000mlが好ましく、100ml～500mlがより好ましい。限外ろ過後のコロイド分散液の伝導度は1mS/cm以下であることが望ましい。

#### 【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1. 銀ナノ粒子の調製

本実施例では、特開平10-239787号公報の図2に開示されている混合器を用いる製造工程において、同公報の図1に開示されている攪拌混合器（混合器内体積0.5ml）を用いて調製したナノ粒子コロイドをA、本発明で規定するマイクロリアクターを用いて調製したナノ粒子コロイドをBとする。

#### 【0030】ナノ粒子コロイドA（比較例）

硝酸銀8.5gを水500mlに溶解し、硝酸銀水溶液を調液した。次に、硫酸第一鉄7水和物21g、クエン酸1水和物42gを水500mlに溶解し、硫酸第一鉄

水溶液を調液した。上記公報の図1に示した攪拌混合器に、上記硝酸銀水溶液と、上記硫酸第一鉄水溶液を連続的に250分間送液し、得られた反応物を多段の限外ろ過装置に通すことにより、脱塩と濃縮を行い、100mlの銀ナノ粒子コロイド分散物（伝導度26μS/cm）を得た。混合器の攪拌回転数は2000rpmであった。なお、多段の限外ろ過装置としては、ザルトリウスAG社製のVivaFlow 50を用いた。得られた銀ナノ粒子は、平均粒子サイズが7nmで変動係数が30%であった。

#### 【0031】ナノ粒子コロイドB（本発明）

混合器として、IMM（Institute für Mikrotechnik Mainz）製のチャンネルの幅が40μm、深さが200μmのマイクロリアクター（Interdigital single mixing device）を用い、硝酸銀水溶液と硫酸第一鉄水溶液をシリンジポンプによってそれぞれ全量を連続的に250分間並流で送液した以外は、ナノ粒子コロイドAと同様に調製した。なお流れ方向の接触界面4mmである。層流による接触時間は約1ミリ秒である。硝酸銀水溶液の流速は2ml/分、硫酸第一鉄水溶液の流速は2ml/分とした。なお、マイクロリアクター部分は25℃の水恒温槽に浸した。得られた銀ナノ粒子は、平均の粒子サイズが6nmで変動係数が13%であった。本発明によって調製したナノ粒子は、サイズ分布が狭く単分散性が大きく向上していることがわかった。

#### 【0032】実施例2. 白金ナノ粒子の調製

##### ナノ粒子コロイドC（比較例）

塩化白金（IV）酸6水和物1.2g、ポリビニルピロリドン（平均分子量10000）2gを水／エタノール（容量比1/1）混合溶媒100mlに溶解して塩化白金酸溶液を調液した。また、N-メチル-p-アミノフェノール硫酸塩2.2gを水／エタノール（容量比1/1）混合溶媒100mlに溶解して還元剤溶液を調液した。両方の溶液全量を除酸素後50℃に加熱して、実施例1と同様の混合器により、混合、攪拌して白金ナノ粒子コロイド（平均粒子サイズ6nmで、変動係数が35%）分散物を得た。

##### ナノ粒子コロイドD（本発明）

実施例1と同様のマイクロリアクターを50℃の水恒温槽で加熱し、除酸素した上記ナノ粒子コロイドDと同様の塩化白金酸溶液および還元剤溶液をシリンジポンプによって各々毎分2mlの速度で全量並流で送液し、マイクロリアクターの運転条件（流れ方向の接触界面の長さ、液の流速など）は実施例1の本発明のナノ粒子コロイドBの調製と全く同様にして混合した。平均粒子サイズが5nm、変動係数が19%の白金ナノ粒子コロイド分散物を得た。本発明によってサイズ分布の狭いナノ粒子が得られることがわかった。

【0033】実施例3. コア／シェル型ナノ粒子の調製  
実施例2で得られた白金ナノ粒子コロイドDの分散物を

除酸素し、この中に硫酸第一鉄7水和物1.3gを溶解した。別に2.5質量%NaBH<sub>4</sub>水/エタノール(容量比1/1)溶液30mlを調液した。実施例1のナノ粒子コロイドBの場合と同様に、両方の液をシリンジポンプによって連続的に10分間送液、混合し、得られた反応物を実施例1と同様の限外ろ過装置に通すことにより、脱塩と濃縮を行い、50mlの白金コア/鉄シェルのナノ粒子コロイド分散物(伝導度18μS/cm)を得た。得られたコア/シェル型ナノ粒子は、平均粒子サイズ6nm、分散液中の含有量7質量%(変動係数21%)であった。

#### 【0034】実施例4. 銀ナノ粒子の結晶成長

実施例1の銀ナノ粒子コロイドB分散液100mlに硝酸銀8.5gを溶解し、攪拌しながらこの中に実施例1と同様の硫酸第一鉄水溶液500mlを250分かけて滴下した。この液を実施例1と同様の限外ろ過装置に通すことにより、脱塩、濃縮した。得られた銀ナノ粒子は、平均粒子サイズ7.5nm、分散液中の含有量9質量%(変動係数23%)に成長していた。

#### 【0035】

【発明の効果】本発明の方法により、粒子サイズ分布の狭い単分散性の優れた金属ナノ粒子を連続的に製造することができる。また、本発明によれば、多段の限外ろ過装置と組合わせることにより、ナノ粒子含有分散液の脱塩や分解物の除去を簡便に行うことができる。さらに本発明によれば、このようにして得られる金属ナノ粒子から、粒子サイズ分布が狭い、コア/シェル構造を有するナノ粒子コロイドや結晶成長したナノ粒子コロイドを製造することができ、サイズの分布が従来よりも大幅に改良された、所望のサイズの、また所望の構造のナノ粒子を製造することができる。導電材料(例えばデバイスの配線、電磁波防止膜)や記録材料(例えば追記型光ディスク、ハードディスク等の磁気記録材料)などに、金属ナノ粒子を塗布などにより使用することが試みられているが、サイズをそろえたナノ粒子を用いるとナノ粒子添加の効果(S/N比向上や記録材料の高密度化など)が格段に向上することが知られている。本発明方法により得られるナノ粒子とその分散液は単分散性が非常に高くその要求に適合するものである。